

(C) WPI/Derwent

AN - 1998-037109 [04]

AP - JP19970034716 19970219; [Previous Publ. JP9291163]

CPY - MITU

DC - A23 A83 A96 D22

FS - CPI

IC - C08J9/00 ; C08K3/00 ; C08K5/00 ; C08L67/04 ; C08L67/04 ; C08L101/16

MC - A05-E01D3 A07-A03A A08-P01 A08-R01 A09-A07 A11-B02A A12-S06A D09-C06

PA - (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

PN - JP3512970B2 B2 20040331 DW200423 C08J9/00 011pp

- JP9291163 A 19971111 DW199804 C08J9/00 008pp

PR - JP19960043608 19960229

XA - C1998-012704

XIC - C08J-009/00 ; C08K-003/00 ; C08K-005/00 ; C08L-067/04 ; C08L-067/04 ;
C08L-101/16

AB - J09291163 The biodegradable porous film is prepared from a resin composition consisting of (A) 100 pts. wt. of aliphatic polyesters, (B) 20-400 pts. wt. of fillers, and (C) 1-50 pts. wt. of plasticisers and has moisture permeability of at least 500g/m² D and air permeability of up to 5,000 sec/100 cc. Also claimed is production of the biodegradable porous film comprising melting and forming the resin compsn. into a film or sheet and orienting it.

- USE - The porous film is suited for use as clothing materials, medical materials and sanitary materials.

- ADVANTAGE - The porous film has high strength and air permeability and is degraded by microorganisms in soil.

- (Dwg.0/0)

IW - BIODEGRADABLE POROUS FILM COMPRISE ALIPHATIC POLYESTER FILL PLASTICISED

IKW - BIODEGRADABLE POROUS FILM COMPRISE ALIPHATIC POLYESTER FILL
PLASTICISED

NC - 001

OPD - 1996-02-29

ORD - 1997-11-11

PAW - (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

TI - Biodegradable porous film - comprises aliphatic polyester(s), fillers,
and plasticisers

A01 - [001] 018 ; G2108-R D01 D60 F35 D11 D10 D50 D82 D83 D84 D85 D86 D87
D88 D89 D90 D91 D92 F27 F26 F36 ; R00009 G2108 D01 D11 D10 D50 D60
D83 F27 F26 F36 F35 ; G1025-R G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D50 D82 D83
D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 ; R00908 G1036 G1025 G0997 D01 D11 D10
D50 D84 F28 F26 ; G1343-R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 D11 D10 D50
D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; R00900 G1343 G1310
G4024 D01 D11 D10 D50 D60 D84 F37 F35 E00 E11 ; P1978-R P0839 D01 D50
D63 F41 ; H0033 H0011 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; S9999 S1387 ;
- [002] 018 ; ND04 ; ND07 ; ND09 ; N9999 N6202 N6177 ; N9999
N6097-R ; N9999 N5914-R ; N9999 N5925 N5914 ; N9999 N5936 N5914 ;
B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B5163 B5152 B4740 ; B9999 B5174 B5152
B4740 ; B9999 B3021 B3010 ; B9999 B5221 B4740 ; B9999 B4875 B4853
B4740 ; B9999 B4091-R B3838 B3747 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; K9449
; K9745-R ; Q9999 Q7056-R ; Q9999 Q7987-R ; Q9999 Q8004 Q7987 ;
- [003] 018 ; A999 A237 ;
- [004] 018 ; A999 A384 ;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-291163

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	CFD		C 0 8 J 9/00	CFDA
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
5/00			5/00	
C 0 8 L 67/04	K J Q		C 0 8 L 67/04	K J Q

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-34716	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)2月19日	(72) 発明者	柏野 稔 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-43608	(72) 発明者	宮崎 景子 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平8(1996)2月29日	(72) 発明者	山岡 弘明 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 佐々木 重光

(54) 【発明の名称】 生分解性多孔質フィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来の多孔質フィルムまたはシートの優れた機能を持ち、しかも焼却処理した場合に燃焼発熱量も小さく、土壌などに埋立て処理した場合に生分解される生分解性多孔質フィルムを提供すること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部、充填剤20～400重量部、および可塑剤1～50重量部とからなる樹脂組成物から調製された多孔質フィルムであって、透湿度が500g/m²・D以上、通気度が5000sec/10minあることを特徴とする生分解性多孔質フィルム。

【効果】 上記課題が解決される。

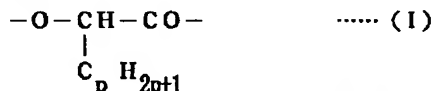
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 脂肪酸ポリエステル100重量部、(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤1～50重量部からなる樹脂組成物から調製された多孔質フィルムであって、透湿度が $500\text{ g/m}^2 \cdot \text{D}$ 以上、通気度が 5000 sec/100cc 以下であることを特徴とする生分解性多孔質フィルム。

【請求項2】 (a) 脂肪酸ポリエステルが、温度 190°C におけるMFRが $0.01\sim 50\text{ g/10分}$ であり、融点が $70\sim 180^\circ\text{C}$ である請求項1記載の生分解性多孔質フィルム。

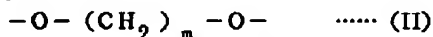
【請求項3】 (a) 脂肪酸ポリエステルが、下記(Ⅰ)式で表わされる脂肪酸オキシカルボン酸単位0.02～30モル%、下記(Ⅱ)式で表わされる脂肪酸ジオール単位35～49.99モル%、および下記(Ⅲ)式で表わされる脂肪酸ジカルボン酸単位35～49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万～20万である請求項1または請求項2記載の生分解性多孔質フィルム。

【化1】



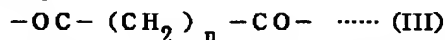
{(Ⅰ)式中、pは0または1～10の整数である。}

【化2】



{(Ⅱ)式中、mは2～10の整数である。}

【化3】



{(Ⅲ)式中、nは0または1～12の整数である。}

【請求項4】 脂肪酸オキシカルボン酸が乳酸であり、脂肪酸ジオールが γ -1,4-ブタンジオールであり、脂肪酸ジカルボン酸がコハク酸である請求項3記載の生分解性多孔質フィルム。

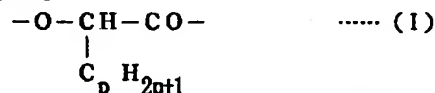
【請求項5】 (a) 脂肪酸ポリエステル100重量部、(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤1～50重量部からなる脂肪酸ポリエステル樹脂組成物を、熔融させてフィルムまたはシート状に成形後、延伸することを特徴とする請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムの製造方法。

【請求項6】 延伸倍率が、少なくとも一軸方向に1.2～8倍であり、延伸温度が、脂肪酸ポリエステル樹脂の融点ないし融点より 100°C 低い温度範囲内で選ばれた温度である、請求項5記載の生分解性多孔質フィルムの製造方法。

【請求項7】 (a) 下記(Ⅰ)式で表わされる脂肪酸オキシカルボン酸単位0.02～30モル%、下記(Ⅰ

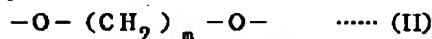
Ⅰ) 式で表わされる脂肪酸ジオール単位35～49.99モル%、および下記(Ⅲ)式で表わされる脂肪酸ジカルボン酸単位35～49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万～20万である脂肪酸ポリエステル樹脂100重量部、

【化4】



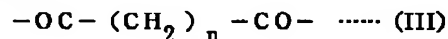
{(Ⅰ)式中、pは0または1～10の整数である。}

【化5】



{(Ⅱ)式中、mは2～10の整数である。}

【化6】



{(Ⅲ)式中、nは0または1～12の整数である。}

(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤0～50重量部からなる脂肪酸ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 請求項7記載の脂肪酸ポリエステル樹脂組成物を熔融して成形されてなる生分解性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、生分解性多孔質フィルムに関する。詳しくは、脂肪酸ポリエステル樹脂に、充填剤および可塑剤を配合してなる樹脂組成物をフィルム状に成形し、このフィルム状物を少なくとも一軸方向に延伸することにより、良好な外観と風合を有し、強度にも優れ、かつ、適度の通気性と透湿性を有するフィルムを提供するものである。このようなフィルムは包装材料、濾過材、合成紙、衛生・医療用材料、農業用など種々の用途に応用することができ、しかも、生分解性を有するため廃棄上の問題を低減することができる。

【従来の技術】

【0002】従来より、ポリオレフィン樹脂に充填材を配合し、熔融させてフィルム状に成形し、得られたフィルム状またはシート状の成形物を、一軸または二軸方向に延伸した多孔質フィルムが提案されている。これらの多孔質フィルムは、従来のポリオレフィンフィルムにはない通気・透湿機能を有するので、これら機能を活かし、各種包装材料、濾過材、衛生・医療用材料、農業用など種々の用途に用いられている。

【0003】しかしながら、これらのポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムは、(a)使用後に焼却処理した場合には、燃焼発熱量が大きく焼却炉を傷める、(b)使用後に埋め立て処理した場合には永久に土壌に残存する、などの廃棄上の問題があった。

【0004】

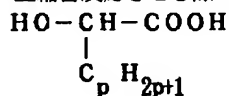
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような欠点を排除し、通気性、透湿性などの諸機能性を保持しながら、しかも強度に優れ延伸斑（ムラ）がなく、さらに柔軟性に富み、かつ、使用後の処理廃棄処分手段のひとつとして土壤に埋め立て処分した場合に、土壤中の微生物によって分解され易く、使用後廃棄処分の容易な生分解性多孔質フィルムを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、(a) 脂肪酸ポリエステル100重量部、(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤1～50重量部からなる樹脂組成物から調製された多孔質フィルムであって、透湿度が $500\text{ g/m}^2 \cdot \text{D}$ 以上、通気度が $5000\text{ sec}/100\text{ cc}$ 以下であることを特徴とする生分解性多孔質フィルムを提供するのである。

【0006】

【発明の実施の態様】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において脂肪酸ポリエステル樹脂は、脂肪酸ジオールとジカルボン酸またはその誘導体を反応主成分とし、2官能脂肪酸オキシカルボン酸を脂肪酸ジカルボン酸（またはその誘導体）100モルに対し0.04～60モル共存させ共重合させたものである。さらには、主として脂肪酸または脂環式ジオール、および脂肪酸ジカルボン酸またはその誘導体を重縮合反応させる際に、乳酸に代表される α -ヒドロキシカルボン酸タイプの2官能脂肪酸オキシカルボン酸を、脂肪酸ジカルボン酸またはその誘導体100モルに対し0.04～60モル共存させ、かつ、ゲルマニウム化合物からなる触媒を使用することにより得られた数平均分子量が1万～20万である脂肪酸ポリエステル樹脂である。重縮合反応させる際*



{ (IV) 式中、pは0または1～10の整数であり、さらに好ましくは1～5である。}

【0011】この2官能脂肪酸オキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、グリコール酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシメチル酪酸、2-ヒドロキシイソカプロン酸、またはこれらの混合物が挙げられる。これらに光学異性体が存在する場合は、D体、L体、またはラセミ体のいずれでもよく、形態としては固体、液体、または水溶液であってもよい。これらの中で特に好ましいのは、入手が容易な乳酸、または乳酸水溶液である。

【0012】本発明に係る生分解性多孔質フィルムの原料となる脂肪酸ポリエステル樹脂は、従来から知られて

*に、ゲルマニウム化合物からなる触媒の存在させ、乳酸などの2官能脂肪酸オキシカルボン酸を適量用いることにより、重合速度が増大し、高分子量の脂肪酸ポリエステルが得られ。

【0007】脂肪酸ジオールとしては、 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ （式中、mは2～10の整数である。）に相当する脂肪酸ジオールが好適である。具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらの脂肪酸ジオールは、単独でも2種以上の混合物であってもよい。得られる樹脂の性質から、好ましいのは1,4-ブタンジオールまたはエチレングリコールであり、中でも特に好ましいのは1,4-ブタンジオールである。

【0008】ジカルボン酸としては、 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ （式中、nは0または1～12の整数である。）に相当するジカルボン酸が好適である。具体的には、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、またはその誘導体としての低級アルキルエステル類、および酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水アジピン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸（またはその誘導体）は、単独でも2種以上の混合物であってもよい。得られるポリマーの性質から特に好ましいのは、コハク酸、無水コハク酸、またはコハク酸とアジピン酸の混合物である。

【0009】2官能脂肪酸オキシカルボン酸としては、下式 (IV) に相当する脂肪酸 α -ヒドロキシカルボン酸が好適である。

【0010】

【化7】

..... (IV)

いる方法によって製造することができる。脂肪酸ポリエステル樹脂を製造する際の重縮合反応条件は、従来から採用されている適切な条件を設定することが出来、特に制限されない。脂肪酸ジオールの使用量は、脂肪酸ジカルボン酸またはその誘導体100モルに対し実質的に等モルであるが、一般には、エステル化中の留出があることから、1～20モル%過剰に用いられる。

【0013】添加される脂肪酸オキシカルボン酸の量は、脂肪酸オキシカルボン酸が少なすぎると重縮合反応生成物の分子量を高めることができず、多すぎると耐熱性、機械的特性などが不十分となり、いずれも好ましくない。脂肪酸オキシカルボン酸の量は、脂肪酸ジカルボ

ン酸またはその誘導体100モルに対し、好ましくは0.04~60モル、より好ましくは1~40モル、特に好ましくは2~20モルである。脂肪族オキシカルボン酸の添加時期・方法は、重縮合開始以前であれば特に限定されず、例えば、(1) あらかじめ触媒を脂肪族オキシカルボン酸溶液に溶解させた状態で添加する方法、(2) 原料仕込時触媒を添加すると同時に添加する方法、などが挙げられる。

【0014】脂肪族ポリエステル樹脂は、上記原料をゲルマニウム化合物からなる重縮合触媒の存在下で重縮合させることによって得られる。ゲルマニウム化合物としては、例えば、テトラアルコキシゲルマニウムなどの有機ゲルマニウム化合物、または酸化ゲルマニウムおよび塩化ゲルマニウムなどの無機ゲルマニウム化合物などが挙げられる。価格や入手の容易さなどから、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム、またはテトラブトキシゲルマニウムなどが特に好ましい。ゲルマニウム化合物は、1種でも2種以上の混合物であってもよい。ゲルマニウム化合物には、ポリエステルの製造に使用できる他の触媒と併用することもできる。併用できる触媒は反応系に可溶の金属触媒であり、例えば、チタン、アンチモン、スズ、マグネシウム、カルシウム、亜鉛などの化合物が挙げられる。

【0015】これら触媒の使用量は、重縮合反応で使用されるモノマー量に対して0.001~3重量%、より好ましくは0.005~1.5重量%である。触媒の添加時期は、重縮合開始以前であれば得に限定されないが、原料仕込時に添加するか、または脂肪族オキシカルボン酸水溶液に触媒を溶解して添加する方法が好ましい。中でも、触媒の保存性の観点から、脂肪族オキシカルボン酸に溶解して添加する方法が好ましい。

【0016】脂肪族ポリエステルを製造する際の温度、時間、圧力などの条件は、原料モノマーの組合せ、組成比、触媒の種類、量などの組合せにより変るが、温度は150~260℃、好ましくは180~230℃の範囲で選ぶのがよく、重縮合時間は2時間以上、好ましくは4~15時間の範囲で選ぶのがよい。反応圧力は10mmHg以下の減圧、好ましくは2mmHg以下の減圧とするのがよい。

【0017】脂肪族ポリエステル樹脂の組成比は、前記(II)式の脂肪族ジオール単位と、前記(III)式の脂肪族カルボン酸単位のモル比が実質的に等しいことが必要である。(II)式で表される脂肪族ジオール単位と(II)式で表される脂肪族ジカルボン酸単位は、各々35~49.99モル%の範囲、好ましくは40~49.75モル%、より好ましくは45~49.5モル%の範囲で選ぶのがよい。また、前記(1)式の脂肪族オキシカルボン酸単位は、0.02~30モル%の範囲で選ぶのがよい。脂肪族オキシカルボン酸が30モル%を超えると、耐熱性、機械的特性が不十分であり、また0.02

モル%未満であると、添加効果が現れない。上記範囲で好ましいのは0.5~20モル%、より好ましくは1.0~10モル%の範囲である。

【0018】脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の目的・効果を損なわない限り、他の共重合成分を導入することが出来る。他の共重合成分としては、3官能以上の多価オキシカルボン酸、多価カルボン酸、多価アルコールなどが挙げられる。これら他の共重合成分を導入した場合には、脂肪族ポリエステル樹脂の熔融粘度を高めることができるので、好ましい。他の共重合成分の具体例としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。得られるポリエステル樹脂の物性の観点から、リンゴ酸、トリメチロールプロパン、グリセリンなどが特に好ましい。

【0019】本発明に係る生分解性多孔質フィルムの原料となる脂肪族ポリエステル樹脂は、数平均分子量(GPC法によって測定した値をいう)は1万~20万の範囲であり、好ましくは3万~20万の範囲である。また、その融点は70~180℃の範囲が好ましい。融点が70℃未満であると耐熱性が不十分であり、180℃を超えるものは製造が難しい。中でも好ましい融点の範囲は70~150℃であり、さらに好ましくは80~135℃である。さらに、温度190℃におけるMFR(JIS K7210に準拠して測定した値をいう)としては0.01~50g/10分の範囲が好ましい。

【0020】原料樹脂に添加される充填剤は、無機充填剤および有機充填剤のいずれであってもよい。無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、カオリン、シリカ、珪藻土、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、マイカ、アスベスト粉、シラスバルーン、ゼオライト、珪酸白土などが挙げられ、特に炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、珪藻土、硫酸バリウムなどが好適である。有機充填剤としては、木粉、パルプ粉などのセルロース系粉末が挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

【0021】充填剤の平均粒径は、30μ以下のものが好ましく、10μ以下のものが更に好ましく、0.8~5μのものが最も好ましい。粒径が大きすぎると、延伸フィルムの気孔の緻密性が悪くなり、また粒径が小さすぎると、原料樹脂への分散性が悪く、成形性も劣る。充填剤は、原料樹脂への分散性、延伸性などの観点から、その表面は表面処理されているのが好ましい。この際の表面処理は、脂肪酸またはその金属塩などの物質によって処理されているのが好ましい。

【0022】原料樹脂に添加される可塑剤としては、ジペンタエリスリトールのエステル化物、ポリブタジェン

水添加物、エポキシ化大豆油などが挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

【0023】原料樹脂に対する充填剤の配合割合は、樹脂100重量部に対して充填剤20～400重量部の範囲で選ばれる。充填剤の割合が20重量部未満であると、延伸したフィルムに開孔が充分形成されず、多孔化の度が低くなり、また、充填剤の割合が400重量部を超えると混練性、分散性、フィルムまたはシート成形性が劣り、さらには延伸物の表面強度が低下し、いずれも好ましくない。充填剤の特に好ましい配合割合は、100～300重量部である。また、原料樹脂に対する可塑剤の配合量は、樹脂100重量部に対して1～50重量部の範囲で選ばれ、中でも3～20重量部の範囲が好ましい。

【0024】なお、原料樹脂には、本発明の目的、効果を損なわない種類および量の他の樹脂添加剤を添加することができる。他の樹脂添加剤としては、熱安定剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、帯電防止剤、蛍光剤、滑剤、難燃剤などが挙げられる。

【0025】原料樹脂に充填剤と可塑剤とを配合するには、(1)各成分を所定量秤量して混合機に入れ、十分に攪拌・混合し、均一に分散させる方法、(2)まず原料樹脂と充填剤とを所定量秤量して混合機に入れ、混合し、均一に分散させた後に可塑剤を添加し、十分に攪拌・混合し、均一に分散させる方法、などによることができる。この際使用できる混合機としては、ドラム、タンブラー型混合機、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサーなどが挙げられるが、ヘンシェルミキサーのような高速攪拌型の混合機が好ましい。

【0026】上記方法で調製された混合組成物は、次に、熔融混練し一旦ペレット化した後、フィルムまたはシート状物の成形に供するか、またはこの混合組成物を熔融混練して、直接フィルムまたはシート状物の成形に供することができる。混合組成物を熔融混練するには、従来から知られている熔融混練装置、例えば、スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー、二軸型混練機などを使用すればよい。

【0027】本発明に係る生分解性多孔質フィルムを製造するには、上記の方法で調製した樹脂組成物を溶融させて、フィルムまたはシート状に成形したあと、延伸する方法による。樹脂組成物をフィルムまたはシート状に成形するには、通常の熱可塑性樹脂をフィルムまたはシート状に成形する成形方法に準じて行えばよい。例えば、円形ダイによるインフレーション成形法、T-ダイによるT-ダイ成形法、カレンダー成形法などが挙げられる。

【0028】上記方法で得られた未延伸フィルムまたはシートは、次いで、少なくとも一軸方向に延伸される。一軸方向に延伸する際には、通常はロール延伸法が採用

されるが、一軸方向（引取方向）を強調させたチューブラー延伸法であってもよいし、チューブラー法またはテンター二軸延伸法であってもよい。また、延伸は一段延伸方式でも、二段以上の多段延伸方式であってもよい。

【0029】上記未延伸フィルムまたはシートを延伸する際の温度は、上記樹脂組成物の融点以下で選ぶのが好ましく、更に好ましくは「融点より100℃低い温度」ないし「融点より3℃低い温度」の範囲である。「融点より100℃低い温度」以下の温度では、フィルムを延伸する際に延伸ムラが発生し、また「融点より3℃低い温度」以上の温度では、得られるフィルムの通気性が大きく低下し、いずれも好ましくない。延伸倍率は、少なくとも一軸方向に1.2～8倍の範囲で選ぶのが好ましい。延伸倍率が1.2倍未満では、延伸による効果が不十分であり、フィルムの多孔性および引張り強度が充分なものとはならず、また、8倍を越える場合には、延伸フィルムは延伸方向への過度の分子配向を有するものになり、フィルムの強度が低下し、いずれも好ましくない。上記延伸倍率で特に好ましいのは1.5倍～8倍の範囲であり、とりわけ好ましいのは1.5倍～5倍の範囲である。延伸した後のフィルムには、通常の熱可塑性樹脂延伸フィルムにおけると同様に、熱処理、コロナ処理、フレイム処理などの後処理を施すこともできる。

【0030】本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、JIS Z0208に準拠して測定した透湿度が500g/m²・D以上、JIS P8117に準拠して測定した通気度が5000sec/100cc以下であることが必要である。透湿度が500g/m²・D未満、または通気度が5000sec/100ccを越えると、十分な透過速度（濾過速度）が得られず実用に耐えないので、好ましくない。透湿度の好ましい範囲は、600～10,000g/m²・Dの範囲であり、特に好ましいのは800～10,000g/m²・Dである。通気度の好ましい範囲は、10～3000sec/100ccの範囲であり、特に好ましいのは30～2000sec/100ccである。

【0031】本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、良好な外観と風合を有し、強度にも優れ、かつ、適度の通気性と透湿性を有する。このような特性を生かし、衣料用（防水用品、雨具など）、濾過材（空気除塵）、衛生・医療用材料（使い捨てシート、オムツカバーなど）、農業用（種子包材、農業用シートなど）、一般包装材、合成紙など種々の用途に応用することができ、しかも、生分解性を有するため廃棄上の問題を低減することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下の記載例に限定されるものではない。なお、以下の記載例で得られたフィルムは、次に記載の方法によって

各種物性を評価したものである。

【0033】1. 延伸性：フィルム製造の際の切断の有無、得られたフィルムの外観を目視観察する方法で、観察結果は、次の基準で表示した。

◎：切断なし、均一延伸、延伸ムラなし、○：切断なし、延伸ムラ、殆どなし、△：切断なし、延伸ムラ、ややあり、×：切断又は延伸ムラ大

2. 柔軟性：得られたフィルムにつき、手で触った際の感触・風合いで判定する方法で、結果は、次の基準で表示した。

◎：極めて柔らかい、○：柔らかい、△：少し硬い、×：硬い

【0034】3. 引張り強度：ASTM882に準拠し、10mm幅×50mm長さの試験片につき、引張速度500mm/minの条件で測定した。

4. 透湿度：JIS Z0208に準拠して測定した。

5. 通気度：JIS P8117に準拠して測定した。

【0035】6. 表面強度：得られたフィルム表面にセロテープを貼り、すばやく引き剥がした際の表面の剥がれ状態を目視観察する方法で、観察結果は次の基準で表示した。

◎：表面剥離せず、○：表面剥離殆どなし、△：表面剥離少しあり、×：表面剥離大

【0036】7. 重量保持率

最大容水量の65%に調湿した耕作土の入れたカップに、試料フィルム(2×2cm片)を埋設し、30℃の温度で、暗所静置でインキュベートを行なった。3カ月後に試料フィルムを取り出し、水洗し、一昼夜乾燥した後重量を測定し、次の式により重量保持率を算出した。

$$\text{重量保持率 (\%)} = \{W_2 / W_1\} \times 100$$

ここで、W₁は埋設前の初期重量、W₂は埋設後の重量を意味する。

【0037】[実施例1] 攪拌装置、窒素ガス導入管、加熱装置、温度計、助剤添加口を備えた容量600リットルの反応容器に、コハク酸を137kg、1,4-ブタンジオールを116リットル、酸化ゲルマニウム1重量%をあらかじめ溶解させた90%DL-乳酸水溶液7.43kg、結晶核剤としてスーパータルク0.2kgをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、120～220℃で2時間重縮合反応させた。引き続いて容器内温を昇温させ、窒素ガスの導入を停止し、0.5mmHgの減圧下で5時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステル樹脂は白色であり、収量は180kgであった。

【0038】得られた脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が110℃(DSC法により、昇温速度16℃/min、窒素ガス雰囲気下で測定)、数平均分子量(M_n)が65,000、重量平均分子量が150,000であった。ここで、平均分子量の測定は、ゲル・パーミエーシ

ョン・クロマトグラフィー(GPC)法によって測定したものである(東ソー社製、HLC-8020型GPC装置を使用。カラムはPLgel-5μ-MIX。ポリスチレン換算。クロロホルム溶媒)。また、1H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.1モル%、コハク酸単位48.0モル%、1,4-ブタンジオール単位48.9モル%であった。さらに、JISK7210に準拠して測定したMFRは、9.6g/10分であった。

10 【0039】上記の方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に、重炭酸カルシウム(平均粒径1.0μ、脂肪酸処理)200重量部を加え、ヘンシェルミキサーで攪拌混合しながら、さらに、ヒドロキシル基含有量0.8meq/gのポリヒドロキシ飽和炭化水素{分子量2000の液状ポリブタジエン(日本曹達社製、G-2000)を水添して得たもの}10重量部を添加し、十分に攪拌混合した。得られた混合物を、二軸混練機(東芝機械社製、TEM35B)によって熔融混練し、ペレット化した。

20 【0040】このペレットを、40mmφ押出機によって熔融させ、押出機の先端に装着した円形ダイによって、チューブ状に押し出し、このチューブに空気を吹き込むインフレーション成形法によって、厚さ65μのフィルムを得た。この際の押出条件は、次の通りとした。
シリンダー温度：120-140-150-160℃、
ヘッド、ダイス温度：160℃、ダイス直径(D)：100mm、引取速度：8m/min、ブロー比：1.8、フロストライン高さ(FLH)：100mm

30 【0041】上の方法で得られたフィルムを、ロール延伸機によって、延伸温度を70℃とし、一軸方向に2倍延伸した。得られた延伸フィルムは、充填剤を含み多孔化されているので十分に白化したものであり、延伸ムラもなく、通気性・透湿性を有し、表面外観の美しい厚さ45μmのフィルムであった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表-1に示す。

40 【0042】[実施例2] 実施例1で使用した同じ反応容器に、コハク酸を137kg、1,4-ブタンジオールを116リットル、酸化ゲルマニウム1重量%をあらかじめ溶解させた90%DL-乳酸水溶液7.43kg、リンゴ酸0.23kgをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、120～220℃で2時間重縮合反応させた。引き続いて容器内温を昇温し、窒素ガスの導入を停止し、0.5mmHgの減圧下で4時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステルは白色であり、収量は180kgであった。

50 【0043】この脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が111℃、数平均分子量(M_n)が75,000、重量平均分子量が190,000であった。また、1H-NM

Rによるポリマー組成は、乳酸単位3.1モル%、コハク酸単位48.1モル%、1,4-ブタンジオール単位48.8モル%であった。またMFRは5.0g/10分であった。

【0044】上記方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂につき、実施例1におけると同様の手順でベレット化、フィルム化、延伸を行い、延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され十分に白化したものであり、延伸ムラもなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表-1に示す。

【0045】【実施例3】実施例1で使用したのと同じ反応容器に、コハク酸を123kg、アジピン酸を17kg、1,4-ブタンジオールを121リットル、酸化ゲルマニウム1重量%をあらかじめ溶解させた90%DL-乳酸水溶液7.43kg、トリメチロールプロパン0.23kgを0.2kgをそれぞれ仕込み、窒素ガス雰囲気中、120~220℃で2時間重縮合反応させた。引き続き容器内温を昇温し、窒素ガスの導入を停止し、0.5mmHgの減圧下で5時間脱グリコール反応を行った。この反応生成物を水中に押し出し、カッターで裁断した。得られた脂肪族ポリエステルは白色であり、収量は180kgであった。

【0046】この脂肪族ポリエステル樹脂は、融点が90℃、数平均分子量(Mn)が68,000、重量平均分子量が173,000であった。また、¹H-NMRによるポリマー組成は、乳酸単位3.3モル%、コハク酸単位43.3モル%、アジピン酸4.8モル%、1,4-ブタンジオール単位48.6モル%であった。さらに、MFRは8.2g/10分であった。

【0047】上記方法で得られた脂肪族ポリエステル樹脂につき、実施例1におけると同様の手順でベレット化、フィルム化、延伸を行い、延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され十分に白化したものであり、延伸ムラもなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについて、上記の方法で各種物性を評価した。その結果を、表-1に示す。

【0048】【実施例4】実施例1に記載の例において、フィルムの延伸条件を次のように変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。

<延伸条件>延伸方法：ロールテンター方式による二軸延伸、延伸倍率：1.7×1.7倍、延伸温度：70℃
得られた多孔質延伸フィルムは、多孔化され十分に白化したものであり、延伸ムラもなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-1に示す。

【0049】【比較例1】実施例1に記載の例において、脂肪族ポリエステル樹脂に代えて低密度ポリエチレン(MFR:1.3、密度:0.926、三菱化学社製、LF345M)を使用した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムは、多孔化され十分に白化したものであり、延伸ムラもなく、通気性・透湿性を有し、表面外観は美麗であった。この多孔質延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-2に示す。

【0050】【比較例2】実施例1に記載の例において、延伸温度を5℃に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、延伸ムラが発生し、使用に適さない物であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-2に示す。

【0051】【比較例3】実施例1に記載の例において、延伸温度を110℃に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化されず、白化が不十分であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-2に示す。

【0052】【比較例4】実施例1に記載の例において、延伸倍率を1.1倍に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、白化状態にムラが生じ、多孔化が不十分であり、使用に適さない物であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-2に示す。

【0053】【比較例5】実施例1に記載の例において、延伸倍率を10倍に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され白化したものであったが、一部にピンホールが発生し使用に適さない物であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-3に示す。

【0054】【比較例6】実施例1に記載の例において、可塑剤を添加せず、脂肪族ポリエステル樹脂と充填材との2成分よりなる樹脂組成物に代えた他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。このフィルムは、白化が不十分であり、延伸ムラが多く、使用に耐えない物であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-3に示す。

【0055】【比較例7】比較例6に記載の例において、延伸倍率を6倍に変更した他は、同例におけると同様の手順で延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、多孔化され白化したものであったが、表面強度の劣る物であった。この延伸フィルムについての各種物性評価結果を、表-3に示す。

【0056】

【表1】

表-1

評価項目\番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
延伸性	◎	◎	◎	◎
柔軟性	◎	◎	◎	◎
引張強度(MD/TD) (kg/cm ²)	115/50	105/45	110/40	130/95
透湿度(g/m ² ・D)	3800	3950	3700	4500
通気度(sec/100cc)	700	740	720	650
表面強度	◎	◎	◎	◎
重量保持率(%)	80	70	40	25

【0057】

* * 【表2】

表-2

項目\番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
延伸性	◎	×	○	△
柔軟性	◎	×	○	×
引張強度(MD/TD) (kg/cm ²)	150/75	—	—	—
透湿度(g/m ² ・D)	3600	—	—	—
通気度(sec/100cc)	700	—	—	—
表面強度	◎	—	—	—
重量保持率(%)	100	—	—	—

【0058】

【表3】

表-3

項目\番号	比較例5	比較例6	比較例7
延伸性	○	×	△
柔軟性	◎	×	△
引張強度(MD/TD) (kg/cm ²)	—	—	110/55
透湿度(g/m ² ・D)	—	—	3800
通気度(sec/100cc)	—	—	730
表面強度	—	△	×
重量保持率(%)	—	—	80

【0059】表-1ないし表-3から、次のことが明らかである。

(1) 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、これを製造する際に切断することなく均一に延伸することができ、延伸ムラがなく、外観も美麗である。

(2) 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、強度に優れ、通気性・等質性においても優れており、かつ、手で触ったときの感触・風合いが良好で、身体と接触する衣

料用、医療用、衛生用品などの用途に好適である。

(3) 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、土壤中で生分解されるので、廃棄上の問題が軽減される。

(4) これに対し比較例のフィルムは、延伸性、柔軟性、強度において劣り、土壤中で生分解されることもないので、廃棄上の問題がある。

【0060】

【発明の効果】本発明は、次のような特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

1. 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、これを製造する際に切断することなく均一に延伸することができ、延伸ムラがなく、外観も美麗である。

2. 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、強度において優れ、通気性・等質性においても優れており、かつ、手で触ったときの感触・風合いが良好で、身体と接触する衣料用、医療用、衛生用品などの用途に好適である。

3. 本発明に係る生分解性多孔質フィルムは、微生物で生分解される性質を有するので、使用後に埋め立て処理された際、土壤中の微生物によって分解され、廃棄上の問題が軽減される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年11月20日(2001.11.20)

【公開番号】特開平9-291163
 【公開日】平成9年11月11日(1997.11.11)
 【年通号数】公開特許公報9-2912
 【出願番号】特願平9-34716
 【国際特許分類第7版】

C08J 9/00 CFD

C08K 3/00

5/00

C08L 67/04 KJQ

【F1】

C08J 9/00 CFD A

C08K 3/00

5/00

C08L 67/04 KJQ

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月27日(2001.4.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

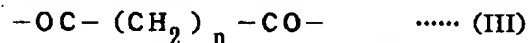
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 脂肪族ポリエステル100重量部、(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤1～50重量部からなる樹脂組成物から調製された多孔質フィルムであって、透湿度が $500\text{ g/m}^2 \cdot \text{D}$ 以上、通気度が 5000 sec/100cc 以下であることを特徴とする生分解性多孔質フィルム。

【請求項2】 (a) 脂肪族ポリエステルが、温度190℃におけるMFRが0.01～50g/10分であり、融点が70～180℃である請求項1に記載の生分解性多孔質フィルム。

【請求項3】 (a) 脂肪族ポリエステルが、下記(I)式で表わされる脂肪族オキシカルボン酸単位0.＊



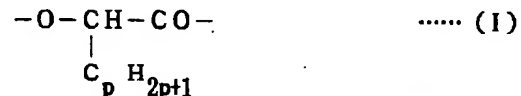
{(III)式中、nは0または1～12の整数である。}

【請求項4】 脂肪族オキシカルボン酸が乳酸であり、脂肪族ジオールが-1, 4-ブタンジオールであり、脂肪族ジカルボン酸がコハク酸である請求項3に記載の生分解性多孔質フィルム。

【請求項5】 (a) 脂肪族ポリエステル100重量部、(b) 充填材20～400重量部、および(c) 可塑剤1～50重量部からなる脂肪族ポリエステル樹脂組

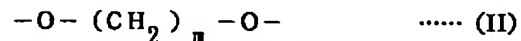
成物を、0.2～30モル%、下記(II)式で表わされる脂肪族ジオール単位35～49.99モル%、および下記(III)式で表わされる脂肪族ジカルボン酸単位35～49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万～20万である請求項1または請求項2に記載の生分解性多孔質フィルム。

【化1】



{(I)式中、pは0または1～10の整数である。}

【化2】



{(II)式中、mは2～10の整数である。}

【化3】



成物を、熔融させてフィルムまたはシート状に成形後、延伸することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムの製造方法。

【請求項6】 延伸倍率が、少なくとも一軸方向に1.2～8倍であり、延伸温度が、脂肪族ポリエステル樹脂の融点ないし融点より100℃低い温度範囲内で選ばれ

た温度である、請求項5に記載の生分解性多孔質フィルムの製造方法。

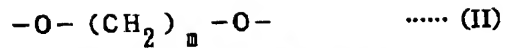
【請求項7】 (a) 下記(I)式で表わされる脂肪酸オキシカルボン酸単位0.02~30モル%、下記(I)式で表わされる脂肪酸ジオール単位35~49.99モル%、および下記(III)式で表わされる脂肪酸ジカルボン酸単位35~49.99モル%からなり、かつ、数平均分子量が1万~20万である脂肪酸ポリエステル樹脂100重量部、

【化4】



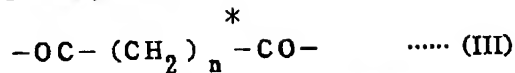
{(I)式中、pは0または1~10の整数である。}

*【化5】



{(II)式中、mは2~10の整数である。}

【化6】



{(III)式中、nは0または1~12の整数である。}

(b) 充填材20~400重量部、および(c)可塑剤0~50重量部からなることを特徴とする脂肪酸ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 請求項7記載の脂肪酸ポリエステル樹脂組成物を溶融して成形されてなる生分解性多孔質フィルム。

【請求項9】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる衣料用フィルム。

【請求項10】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる濾過材。

【請求項11】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる衛生・医療用材料。

【請求項12】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる農業用フィルム。

【請求項13】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる包装材。

【請求項14】 請求項1ないし請求項4いずれか1項に記載の生分解性多孔質フィルムを用いてなる合成紙。